

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

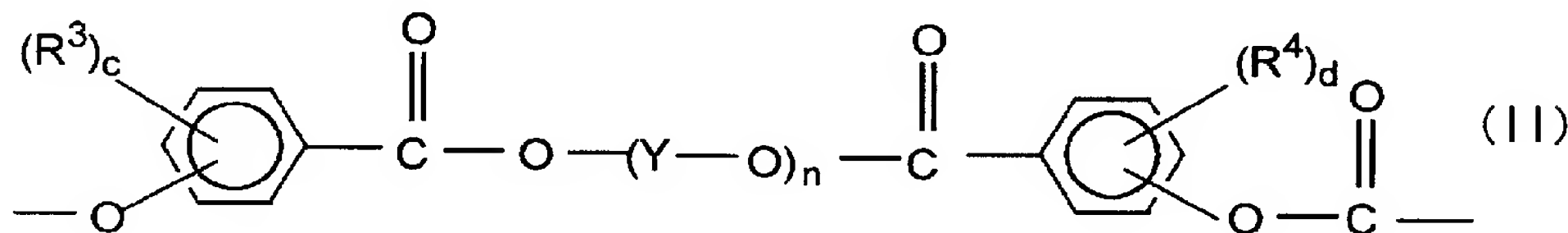
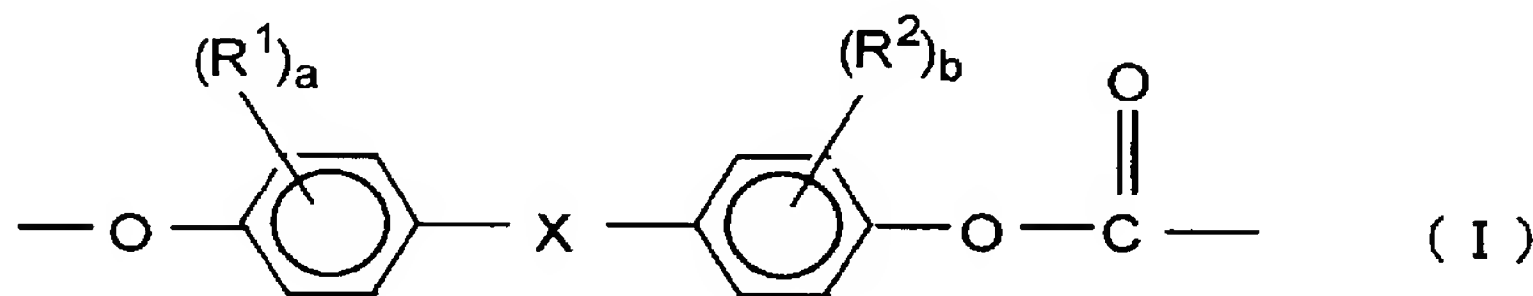
(10) 国際公開番号  
WO 2005/080468 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 64/24, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- C07C 67/03, 67/08, 69/84, C08G 64/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002421
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 康弘 (ISHIKAWA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 菅 浩一 (SUGA, Koichi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 池田 佳生 (IKEDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 斉藤 雅俊 (SAITOU, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- 特願2004-042493 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004) JP
- 特願2004-042494 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCARBONATE COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリカーボネート共重合体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a polycarbonate resin having recurring units represented by the general formulae (I) and (II): where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represents an alkyl group having one to six carbon atoms, and X represents a single bond, an alkylene group having 1 to 8 carbon atoms, an alkylidene group having 2 to 8 carbon atoms, a cycloalkylene group having 5 to 15 carbon atoms, a cycloalkylidene group having 5 to 15 carbon atoms, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, or the like, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> each represents an alkyl group having 1 to 3 carbons, and Y represents a linear or branched alkylene group having 2 to 15 carbons, a - d are each an integer of 0 to 4 and n is an integer of 2 to 450, by the interfacial polymerization method, wherein a polycarbonate copolymer is produced by using a phenol-modified diol having a content of hydroxybenzoic acids of 500 mass ppm or less as a raw material. The above method allows the production being improved in productivity, in the production of a PC copolymer having a specific structure using a diester diol as a raw material.

(57) 要約: ジエステルジオールを原料とする特定構造のPC共重合体の製造方法において、生産性が向上した製造方法を提供する。下記一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を界面重合法により製造する方法であって、原料として、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下であるフェノール変性ジオールを用いるポリカーボネート共重合体の製造方法である。式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキ

[続葉有]

WO 2005/080468 A1



(74) 代理人：大谷 保， 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2 5 番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### ポリカーボネート共重合体の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、ジエステルジオールを用い、界面重合法により特定構造のポリカーボネート共重合体を生産性良く製造し得るポリカーボネート共重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、高純度のジエステルジオールからなるポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 芳香族ポリカーボネート単位と脂肪族ポリエーテル単位とからなるポリカーボネート（以下、PCと略記することがある。）樹脂は、靱性に優れた性質を有する樹脂であることが知られており、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とジオールから誘導されるフェノール変性ジオール（ジエステルジオール）を共重合する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。具体的には、テトラメチレングリコール（分子量2000）-ビス（4-ヒドロキシベンゾエート）やポリエチレングリコール（分子量8000）-ビス（4-ヒドロキシベンゾエート）を共重合して得られるPC共重合体が提案されている。これらジエステルジオールを用いたPC共重合体は、従来の界面重合法により得ることができるが、重合液を洗浄する工程でPC共重合体を含む塩化メチレン相と、不純物を含む水相との分離性が悪いため、純度の高いPC共重合体を得られなかったり、純度の高いPC共重合体を得ようとするとき生産性が非常に劣るという問題があった。

[0003] また、PC樹脂は、耐衝撃性が優れる透明樹脂として広く利用されている一方で、PC樹脂は絶えず諸特性の改良が要望されている。その改良方法として、ビスフェノールA以外の構造を有する化合物を用いて共重合する手法などが用いられている。例えば、脂肪鎖を導入することにより、流動性が向上することが知られている。

上記特許文献1に記載の製造方法において、フェノール変性ジオールとしては、ポリアルキレンエーテルグリコール-ビス（ヒドロキシ安息香酸エステル）が用いられてい

るが、この場合、ポリアルキレンエーテルグリコールービス(ヒドロキシ安息香酸エステル)については、精製操作が行われていない。

また、ポリアルキレンエーテルグリコールービス(ヒドロキシ安息香酸エステル)は、PC樹脂製造用以外に、ポリウレタンやエポキシ樹脂の製造に用いることが提案され、その合成方法も開示されているが、この場合も特に精製操作についての記載はない(例えば、特許文献2及び3参照)。

PC樹脂の製造方法である界面重合法や熔融重合法などのうち、界面重合法により、ポリアルキレンエーテルグリコールービス(ヒドロキシ安息香酸エステル)を原料としてPC共重合体を製造する場合、洗浄工程において水相と有機相の分離が遅くなったり、分離が困難になるという問題があった。

[0004] 特許文献1:特開昭62-79222号公報

特許文献2:特開昭60-79072号公報

特許文献3:特開2002-173465号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ジエステルジオールを原料とする特定構造のPC共重合体の製造方法において、生産性が向上した製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、ジエステルジオールを用いてPC共重合体を製造する際に、水相と有機相とが容易に分離し得る高純度のジエステルジオールからなるPC樹脂製造用モノマー及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、一般的に得られるジエステルジオールから特定の不純物を除いたものを原料として用いることにより、重合液を洗浄する工程において、PC共重合体を含む塩化メチレン相と、不純物を含む水相との分離性を著しく改善することができることを見出した。

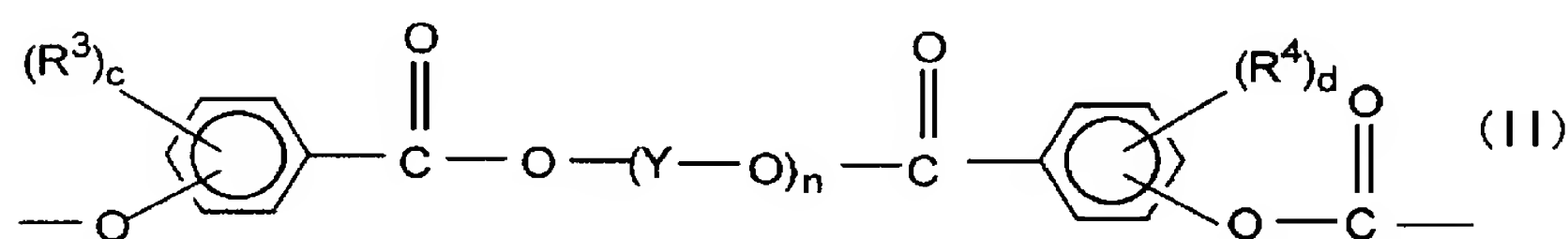
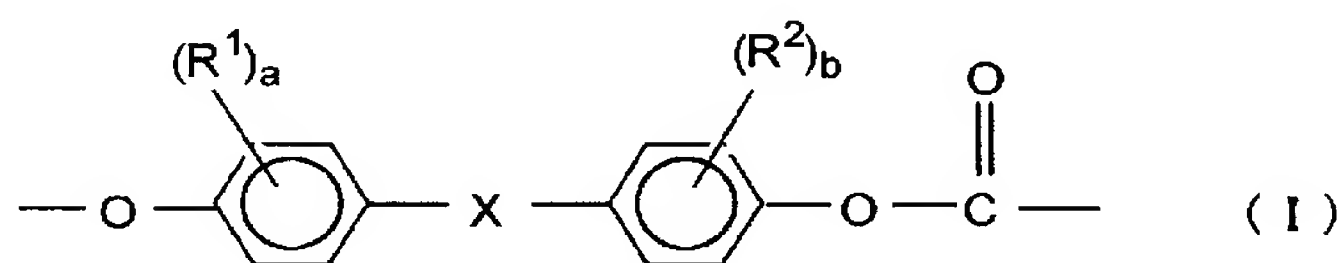
また、本発明者らは、後述する一般式(IIa)で表されるポリアルキレンエーテルグリコールービス(ヒドロキシ安息香酸エステル)において、その合成原料に由来する不純

物の含有量を制御することにより、上記目的が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下のポリカーボネート共重合体の製造方法、ポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法を提供するものである。

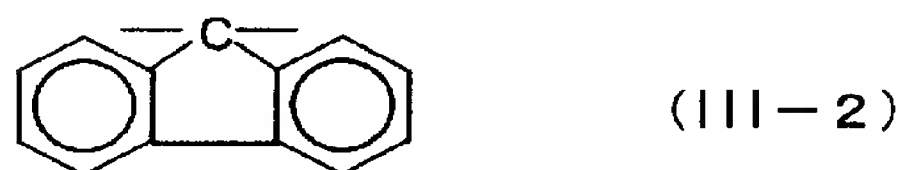
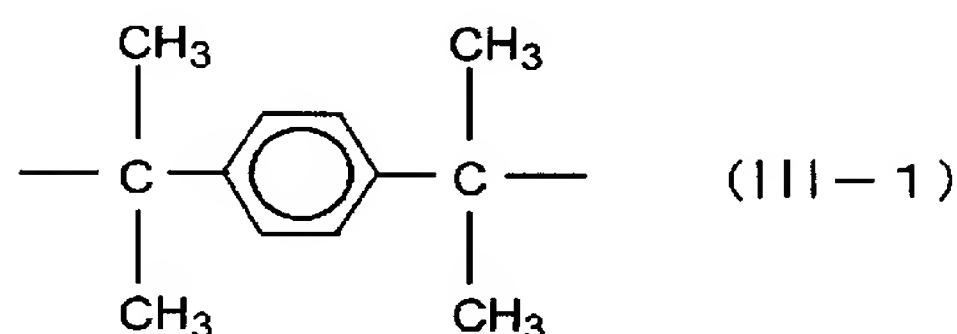
1. 下記一般式(I)及び(II)

[0007] [化1]



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1〜6のアルキル基を示す。Xは単結合、炭素数1〜8のアルキレン基、炭素数2〜8のアルキリデン基、炭素数5〜15のシクロアルキレン基、炭素数5〜15のシクロアルキリデン基、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---SO---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---CO---}$ 又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

[0008] [化2]



で表される結合を示す。 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、Yは炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。a〜dは0〜4の整数であり、nは2〜450の整数である。]

[0009] で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体を界面重合法により製造する方法であって、原料として、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下

であるフェノール変性ジオールを用いることを特徴とするポリカーボネート共重合体の製造方法。

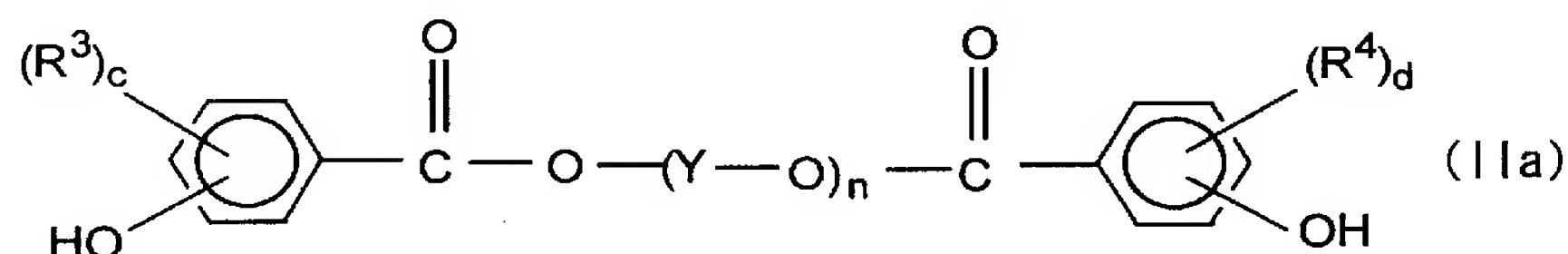
2. フェノール変性ジオールにおけるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下である上記1に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

3. ヒドロキシ安息香酸類がp-ヒドロキシ安息香酸である上記1又は2に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

4. ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類がp-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルである上記2又は3に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

5. 下記一般式(IIa)

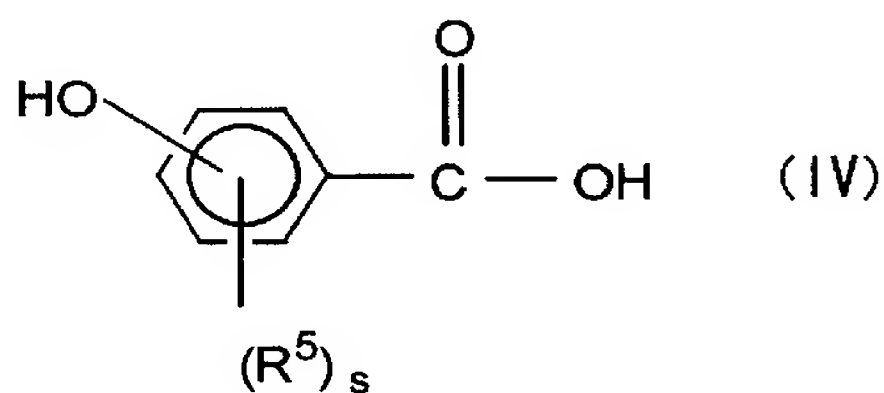
[0010] [化3]



(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、Yは炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。c及びdは0〜4の整数であり、nは2〜450の整数である。)

[0011] で表され、下記一般式(IV)

[0012] [化4]



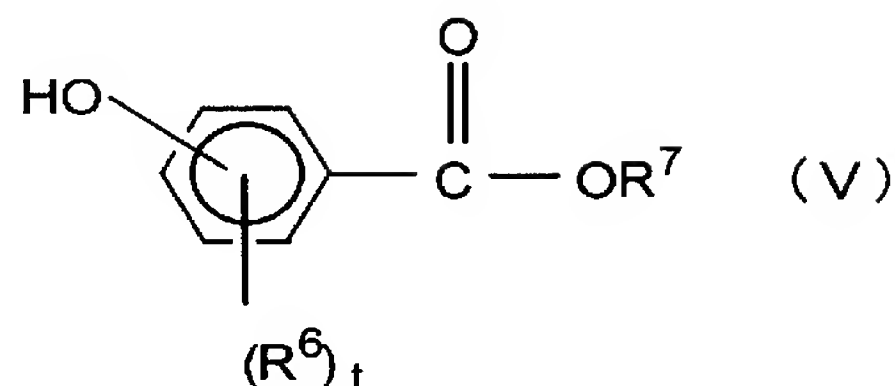
(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1〜3のアルキル基を示す。sは0〜4の整数である。)

[0013] で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

6. 下記一般式(V)



[0014] [化5]



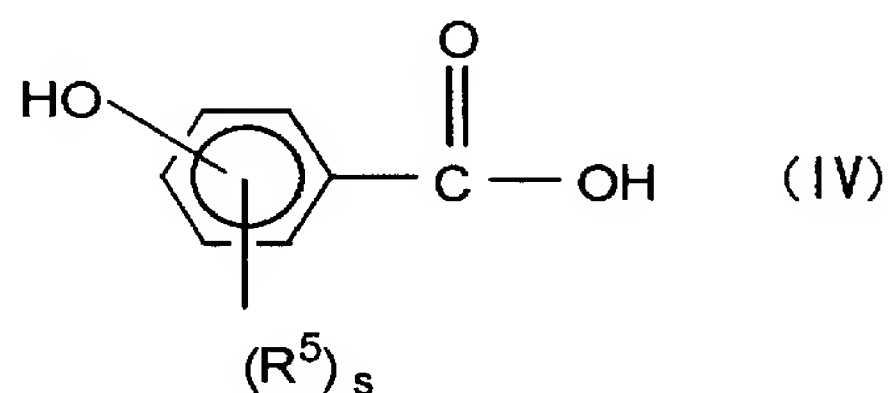
(式中、 $\text{R}^6$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $t$ は0～4の整数である。)

[0015] で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下である上記5に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

7. 一般式(IIa)において、 $n$ が2～200である上記5又は6に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

8. 下記一般式(IV)

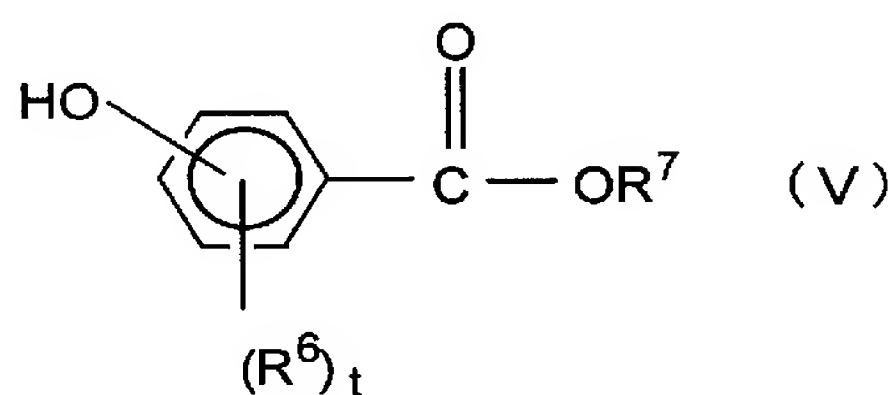
[0016] [化6]



(式中、 $\text{R}^5$ は炭素数1～3のアルキル基を示す。 $s$ は0～4の整数である。)

[0017] で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式(V)

[0018] [化7]



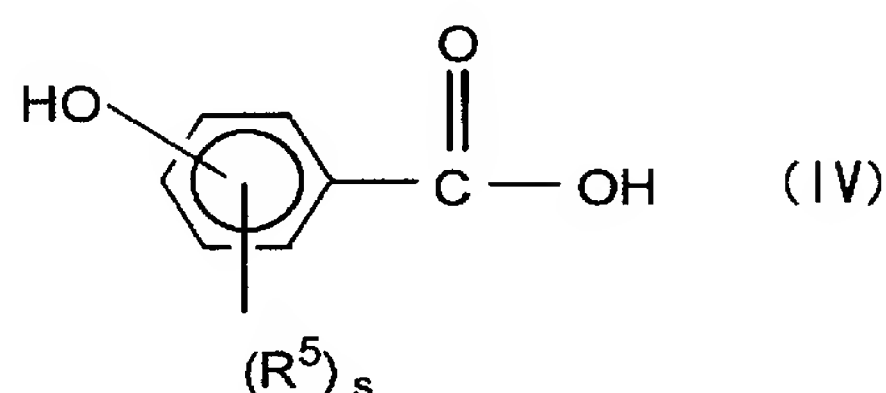
(式中、 $\text{R}^6$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $t$ は0～4の整数である。)

[0019] で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコ

ールとをエステル化反応させて得られる上記5〜7のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

9. 下記一般式(IV)

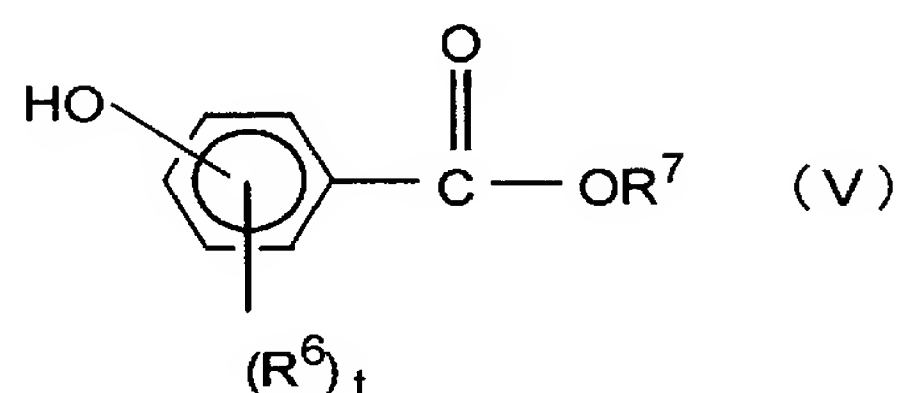
[0020] [化8]



(式中、 $R^5$ は炭素数1〜3のアルキル基を示す。 $s$ は0〜4の整数である。)

[0021] で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式(V)

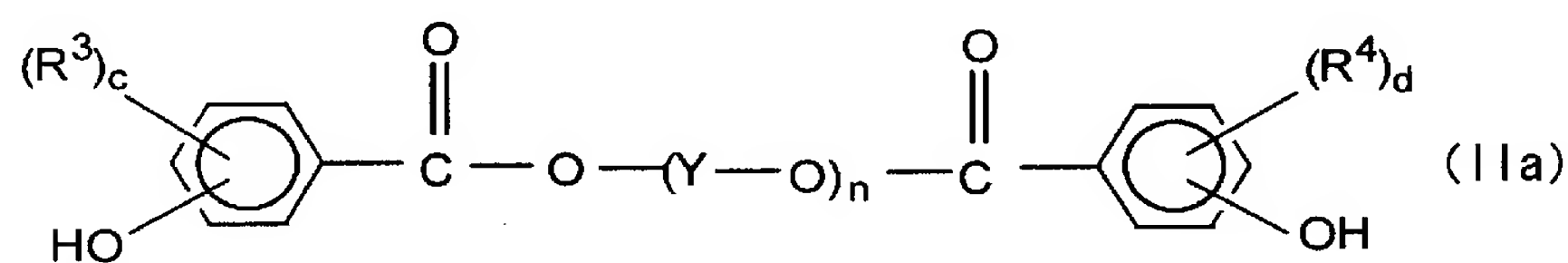
[0022] [化9]



(式中、 $R^6$ は炭素数1〜3のアルキル基を示し、 $R^7$ は炭素数1〜10のアルキル基を示す。 $t$ は0〜4の整数である。)

[0023] で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させて、下記一般式(IIa)

[0024] [化10]



(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、 $Y$ は炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $c$ 及び $d$ は0〜4の整数であり、 $n$ は2〜450の整数である。)

[0025] で表される化合物を含む反応混合物を得た後、該反応混合物をアルカリ性水溶液で



処理することを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

10. アルカリ性水溶液のpHが8～11である上記9に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

### 発明の効果

[0026] 本発明によれば、ジエステルジオールを原料とする特定構造のPC共重合体の製造工程の簡略化や省力化を図ることができ、かつPC共重合体中の不純物を低減させることができる。

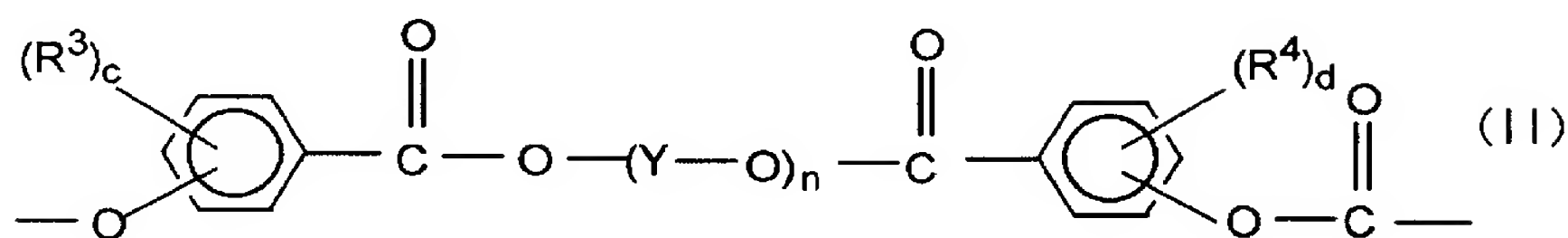
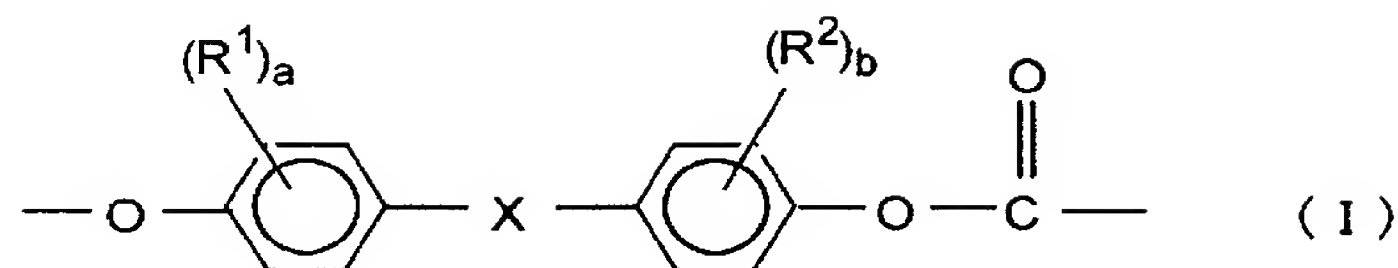
また、本発明によれば、ジエステルジオールを用いた界面重合法によるPC共重合体の製造に好適な、高純度のジエステルジオールからなる原料を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0027] 本発明の製造方法により製造されるPC共重合体は、フェノール変性ジオール共重合ポリカーボネートであり、界面重合法と呼ばれる慣用の製造方法により製造する。すなわち、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる製造方法である。具体的には、例えば、塩化メチレンなどの不活性溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、更に必要により触媒や分岐剤を添加し、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる製造方法である。

本発明においては、後述する二価フェノールとフェノール変性ジオールとを界面重合法によって共重合させることにより、下記一般式(I)及び(II)

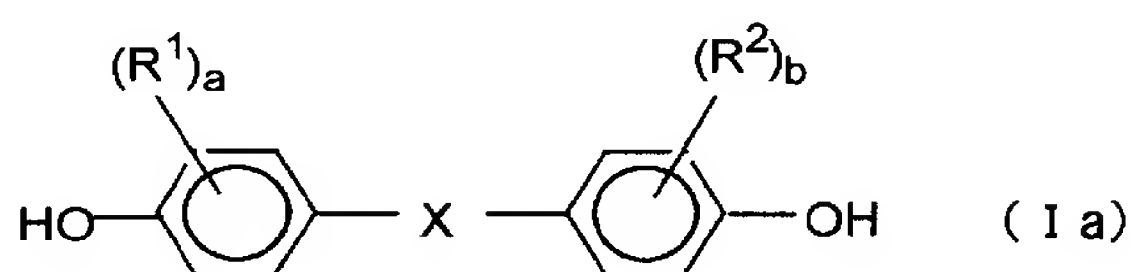
[0028] [化11]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、X、Y、 $a \sim d$ 及び $n$ については後述する。)

[0029] で表される繰り返し単位を有するPC共重合体を製造することができる。二価フェノールとしては、下記一般式(Ia)

[0030] [化12]

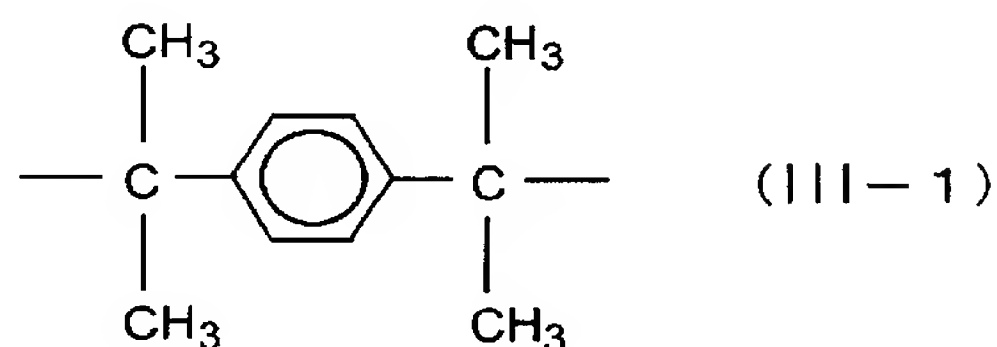


[0031] で表される化合物を挙げることができる。一般式(Ia)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1〜6のアルキル基を示し、アルキル基は直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。 $a$ 及び $b$ は、それぞれ $R^1$ 及び $R^2$ の置換数を示し、0〜4の整数である。なお、 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ は互いに同一でも異なってもよく、 $R^2$ が複数ある場合、複数の $R^2$ は互いに同一でも異なってもよい。

Xは単結合、炭素数1〜8のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチリレン基、ヘキシレン基など)、炭素数2〜8のアルキリデン基(例えばエチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数5〜15のシクロアルキレン基(例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など)、炭素数5〜15のシクロアル

キリデン基(例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

[0032] [化13]



[0033] で表される結合を示す。

上記一般式(Ia)で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノールA]が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-7-ブチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン; 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン; 等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキド; 4

, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタンなどのジヒドロキシジアリールアダマンタン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタエン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビスヒドロキシフェニルポリジメチルシロキサン化合物などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

- [0034] 分子量調整剤としては通常、PC樹脂の重合に用いられるものなら、各種のものを  
用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o-n-  
ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチル  
フェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノ  
ール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、  
m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、  
m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、p-t-オクチルフェノール、o  
-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノ  
ール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、o-n-  
ノニルフェノール、m-ノニルフェノール、p-n-ノニルフェノール、o-クミルフェノール  
、m-クミルフェノール、p-クミルフェノール、o-ナフチルフェノール、m-ナフチルフ  
ェノール、p-ナフチルフェノール; 2, 5-ジ-t-ブチルフェノール; 2, 4-ジ-t-ブチ  
ルフェノール; 3, 5-ジ-t-ブチルフェノール; 2, 5-ジクミルフェノール; 3, 5-ジクミ  
ルフェノール; p-クレゾール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、平均炭素数12

ー35の直鎖状または分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位、またはパラ位に有するモノアルキルフェノール; 9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン; 9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン; 4-(1-アダマンチル)フェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールのなかでは、p-tert-ブチルフェノール, p-クミルフェノール, p-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

[0035] 触媒としては、相間移動触媒、例えば三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などを好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどが挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどが、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。上記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。

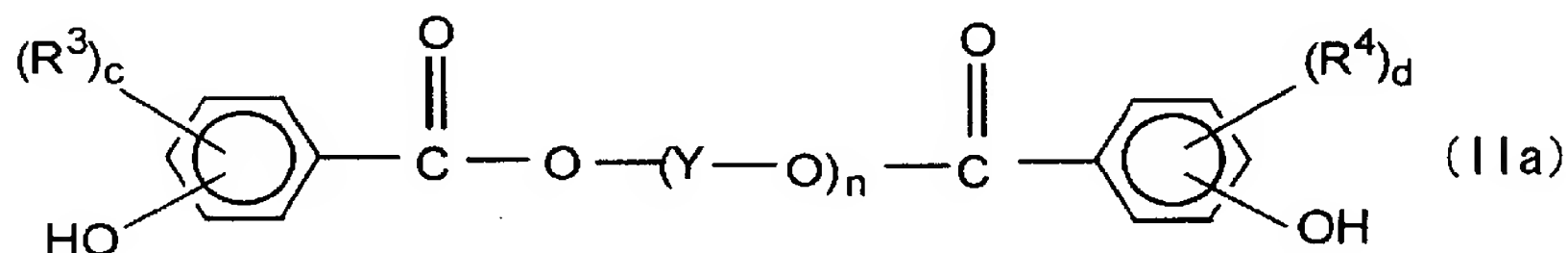
[0036] 不活性有機溶剤としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン); トリクロロメタン; 四塩化炭素; 1, 1-ジクロロエタン; 1, 2-ジクロロエタン; 1, 1, 1-トリクロロエタン; 1, 1, 2-トリクロロエタン; 1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン; 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン; ペンタクロロエタン; クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。

[0037] 分岐剤として、例えば、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール;  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン; 1

—[ $\alpha$ -メチル— $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]—4—[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン; フロログリシン, トリメリト酸, イサチンビス(o-クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。

本発明において用いるフェノール変性ジオールは、下記一般式(IIa)

[0038] [化14]



(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、Yは炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。c及びdは0〜4の整数であり、nは2〜450の整数である。)

[0039] で表される化合物である。 $R^3$ 及び $R^4$ で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。 $R^3$ が複数ある場合、複数の $R^3$ は互いに同一でも異なってもよく、 $R^4$ が複数ある場合、複数の $R^4$ は互いに同一でも異なってもよい。Yで示される炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチリデン基、ペンチレン基及びイソペンチレン基などのアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基及びイソペンチリデン基などのアルキリデン残基が挙げられる。nは2〜200であることが好ましく、より好ましくは6〜70である。

上記一般式(IIa)で表されるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とポリエーテルジオールから誘導される化合物であり、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルとしては、ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ヒドロキシ安息香酸エチルエステルなどが代表例である。ポリエーテルジオールは、 $HO-(Y-O)_n-H$ で表され、炭素数2〜15の直鎖状または分岐状のアルキルエーテルの繰返しからなるものである。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。入手性及び疎水性の観



点からポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。ポリエーテルジオールのエーテル部の繰返し数 $n$ は2〜200、好ましくは6〜70であるものが好ましい。 $n$ が2以上であると、フェノール変性ジオールを共重合する際の効率が良く、 $n$ が70以下であると、耐熱性の低下が小さいという利点がある。

酸塩化物の代表例としてはヒドロキシ安息香酸とホスゲンから得られるものが代表例である。より具体的には特許2652707号公報等に記載の方法により得ることができる。ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステルはパラ体、メタ体、オルト体のいずれでも良いが、共重合反応の面からはパラ体が好ましい。オルト体は水酸基に対する立体障害のため共重合の反応性に劣るおそれがある。

[0040] 本発明において用いるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下であることを要し、好ましくは100質量ppm以下である。フェノール変性ジオールからヒドロキシ安息香酸類を除く方法としては、ヒドロキシ安息香酸化合物類とフェノール変性ジオールの水への溶解度の差を利用する方法が好ましい。この方法においては、温度、pH、攪拌条件、分離条件、溶剤等を適宜選択することができる。

本発明で用いるフェノール変性ジオールは、さらに、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。フェノール変性ジオールからヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類を除く方法としては、特開昭62-79222号公報に示されているように、系内を減圧にしてヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類を留去する方法が好ましい。また、他の方法としてヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類をアルカリ加水分解してヒドロキシ安息香酸類とした後、上述の方法により除くことも有効である。

フェノール変性ジオール中のヒドロキシ安息香酸類は、フェノール変性ジオールの合成に用いられる原料又はその分解物に由来するものであり、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類は、フェノール変性ジオールの合成に用いられる原料に由来するものである。ヒドロキシ安息香酸類及びヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の具体例については後述する。

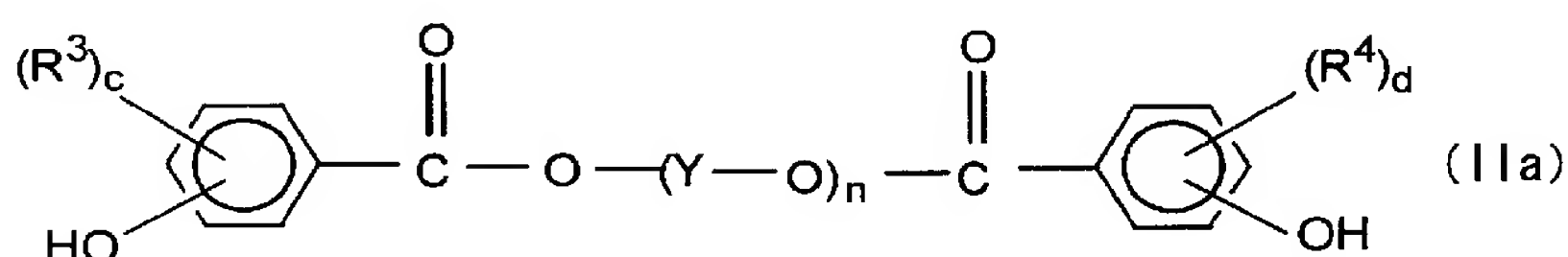
[0041] 本発明の製造方法において、フェノール変性ジオールは、その変質等を防ぐため、

可能な限り塩化メチレン溶液として用いるのが好ましい。塩化メチレン溶液として用いることができない場合、NaOH等のアルカリ水溶液として用いることができる。

本発明の製造方法において、フェノール変性ジオールの共重合量を増やせば流動性は改善されるが耐熱性が低下する。従って、フェノール変性ジオールの共重合量は所望の流動性と耐熱性のバランスにより選択することが好ましい。フェノール変性ジオール共重合量が40質量%を超えると特開昭62-79222号公報に示されるように、エラストマー状となり、一般のPC樹脂と同様の用途への適用ができなくなるおそれがある。100℃以上の耐熱性を保持するにはPC共重合体中に含まれるフェノール変性ジオール残基の量は1〜20質量%が好ましく、より好ましくは1〜10質量%である。

本発明のPC樹脂製造用モノマーは、下記一般式(IIa)

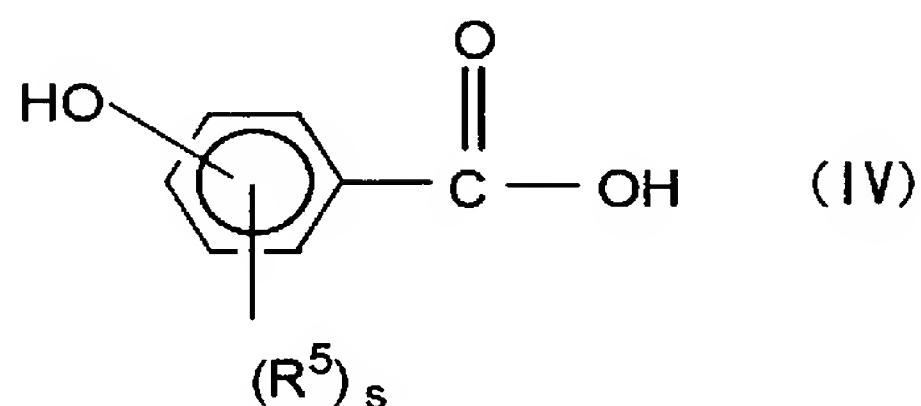
[0042] [化15]



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y、c、d及びnは上記と同様である。)

[0043] で表される化合物であって、下記一般式(IV)

[0044] [化16]



(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1〜3のアルキル基を示す。sは0〜4の整数である。)

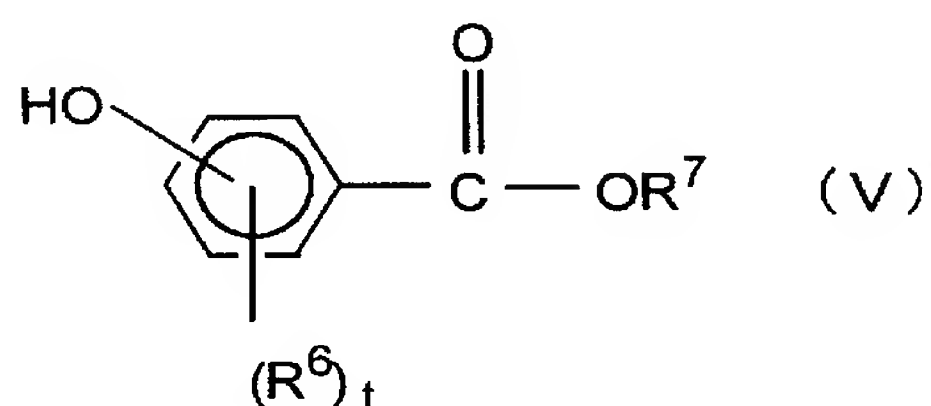
[0045] で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下のものであり、このヒドロキシ安息香酸類の含有量は好ましくは100質量ppm%以下である。上記PC樹脂製造用モノマーにおいて、不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量を500質量ppm以下とすることにより、PC樹脂を界面重合法で製造する際の

洗浄工程において、水相と有機相との分離が良好となる。

上記一般式(IV)で表されるヒドロキシ安息香酸類としては、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸(サリチル酸)、及びそれらベンゼン環上に炭素数1〜3のアルキル基が置換したものなどが挙げられる。

本発明において、上記PC樹脂製造用モノマーは、さらに下記一般式(V)

[0046] [化17]



(式中、 $\text{R}^6$ は炭素数1〜3のアルキル基を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数1〜10のアルキル基を示す。 $t$ は0〜4の整数である。)

[0047] で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。上記PC樹脂製造用モノマーにおいて、不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量を1.0質量%以下とすることにより、PC共重合体を界面重合法で製造する際の洗浄工程において、水相と有機相との分離がより一層良好なものとなる。なお、上記一般式(V)において、 $\text{R}^7$ で示される炭素数1〜10のアルキル基としては、上述した炭素数1〜3のアルキル基に加えて、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などが挙げられる。

上記一般式(V)で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、上記ヒドロキシ安息香酸類のアルキルエステル体が挙げられ、例えばp-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル及びp-ヒドロキシ安息香酸n-プロピルエステルなどが挙げられる。

[0048] 上記一般式(IIa)で表されるPC樹脂製造用モノマーは、上記一般式(IV)で表されるヒドロキシ安息香酸類又は上記一般式(V)で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させることに

より、製造することができる。ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、ポリメチレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール及びポリプロピレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

ヒドロキシ安息香酸類とポリアルキレンエーテルグリコールとの脱水反応(エステル化)に際し、反応溶媒としてトルエンやキシレンなどを用いることができる。反応は、溶媒の沸騰温度で水を共沸除去しながら行う。その際、触媒を適宜加えてもよい。触媒としては、硫酸、燐酸、p-トルエンスルホン酸、TiやSn等の有機金属触媒などを挙げることができる。

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類とポリアルキレンエーテルグリコールとの脱水縮合反応(エステル化)に際し、両者を、窒素等の不活性ガス雰囲気中で、あるいは減圧条件でアルキルエステルに対応するアルコールを脱離させながら反応を行う。反応は、通常、無溶媒反応であり、反応温度は、通常140〜230℃程度である。その際、触媒を適宜加えてもよく、触媒としてはTiやSn等の有機金属触媒を用いることができる。

本発明においては、上記エステル化反応により得られる、上記一般式(IIa)で表される化合物を含む反応混合物をアルカリ性水溶液で処理することにより、上記一般式(IV)で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類、上記一般式(V)で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量を、上記所定量以下とすることができる。上記アルカリ性水溶液による処理としては、アルカリ性水溶液と有機溶媒で液-液抽出し、不純物をアルカリ性水溶液に溶解させ、上記一般式(IIa)で表される化合物を有機溶媒に溶解させることにより、目的物と不純物とを分離する方法を用いることができる。

[0049] 上記アルカリ性水溶液としては、pHが8〜11のものを用いることが好ましい。アルカリ性水溶液のpHが8以上であると、不純物の有機溶媒への分配比が低くなるので、精製度が向上する。また、アルカリ性水溶液のpHが11以下であると、上記一般式(IIa)で表される化合物のアルカリ性水溶液への分配比が低くなるので、収率が向上する。

上記アルカリ性水溶液としては、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)やアルカリ

土類金属(マグネシウム、カルシウムなど)の水酸化物や炭酸塩、炭酸水素塩などの水溶液を用いることができる。

上記有機溶媒としては、上記一般式(IIa)で表される化合物を溶解し、水溶液と分離して二相を形成するものであればよく、特に限定されない。例えば、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族や脂環式炭化水素類、ジエチルエーテル、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類を用いることができる。なお、有機溶媒相と水相との二相分離は、静置により行っても遠心分離により行ってもよい。

- [0050] 不純物として、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類を効率よく除去するため、上記アルカリ水溶液による処理操作の前処理としてアルカリ加水分解処理を行なってもよい。アルカリ加水分解は、上記アルカリ水溶液による処理と同様の条件で行なってもよいし、反応促進のためpHを11以上又は酸性条件で行った後にpHを8〜11に調整してもよい。また、加熱してもよい。アルカリ加水分解処理の反応場としては、水溶液単相でも、水溶液／有機溶媒との二相でもよい。

## 実施例

- [0051] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例における不純物量は下記の方法で測定した。

### <不純物の測定方法>

下記の条件のHPLC(高速液体クロマトグラフィー)により、標準品により作成した検量線に基づいて定量した。

カラム: GLサイエンス社製ODS-3

カラム温度: 40℃

溶媒: 0.5質量%リン酸水溶液とアセトニトリルの容量比1:2混合液

流速: 1.0mL/分

- [0052] 比較例1及び実施例1[フェノール変性ジオール(A-1)及び(A-2)の合成]

窒素雰囲気下、ポリテトラメチレングリコール(PTMG、Mn=1000)100gとメチルp-ヒドロキシ安息香酸33.4gをジブチル錫オキシド0.5gの存在下で220℃で加熱



し、メタノールを留去した。

反応系内を減圧にし、過剰のp-ヒドロキシ安息香酸メチルエステルを留去し、フェノール変性ジオール粗製品(A-1)を得た(比較例1)。この粗製品(A-1)5.0gを塩化メチレン30mLに溶解した。この塩化メチレン溶液に8質量%炭酸水素ナトリウム水溶液10mLを加え、20分間激しく混合した後、遠心分離により塩化メチレン相を採取した。塩化メチレン相を減圧下で濃縮し、フェノール変性ジオール精製品(A-2)を得た(実施例1)。HPLC(高速液体クロマトグラフィー)により、粗製品(A-1)及び精製品(A-2)中のp-ヒドロキシ安息香酸及びp-ヒドロキシ安息香酸メチルを、上記の方法により定量した。以下の実施例及び比較例で得られたフェノール変性ジオールについても同様に定量した。結果を表1に示す。

[0053] 実施例2及び実施例3[フェノール変性ジオール(A-3)及び(A-4)の合成]

実施例1において、過剰のp-ヒドロキシ安息香酸メチルエステルの留去を途中で停止して、得られたフェノール変性ジオール10gを塩化メチレン60mLに溶解した。この塩化メチレン溶液に8質量%炭酸水素ナトリウム水溶液20mLを加え20分間激しく混合後、遠心分離により塩化メチレン相を採取した。塩化メチレン相を減圧下で濃縮し、フェノール変性ジオール(A-3)を得た(実施例2)。

フェノール変性ジオール(A-3)と、実施例1で得たフェノール変性ジオール(A-1)を、質量比6:4で混合してフェノール変性ジオール(A-4)を得た(実施例3)。

[0054] 比較例2及び実施例4、5[フェノール変性ジオール(B-1)〜(B-3)の合成]

比較例1及び実施例1、2においてポリテトラメチレングリコール(Mn=1000)に代えてポリテトラメチレングリコール(Mn=2000)を用いた以外は比較例1及び実施例1、2と同様にして、フェノール変性ジオール(A-1)〜(A-3)に対応するフェノール変性ジオール(B-1)〜(B-3)を得た。

[0055] 比較例3及び実施例6[フェノール変性ジオール(C-1)及び(C-2)の合成]

比較例1及び実施例1において、ポリテトラメチレングリコール(Mn=1000)に代えてポリテトラメチレングリコール(Mn=600)を用いた以外は比較例1及び実施例1と同様にして、フェノール変性ジオール粗製品(C-1)及びフェノール変性ジオール精製品(C-2)を得た。



[0056] 比較例4及び実施例7[フェノール変性ジオール(D-1)及び(D-2)の合成]

比較例1及び実施例1において、ポリテトラメチレングリコール( $M_n=1000$ )に代えてポリテトラメチレングリコール( $M_n=2900$ )を用いた以外は比較例1及び実施例1と同様にして、フェノール変性ジオール粗製品(D-1)及びフェノール変性ジオール精製品(D-2)を得た。

[0057] 比較例5及び実施例8[フェノール変性ジオール(E-1)及び(E-2)の合成]

比較例1及び実施例1において、ポリテトラメチレングリコール( $M_n=1000$ )に代えてポリエチレングリコール(PEG、 $M_n=400$ )を用いた以外は製造例1と同様にして、フェノール変性ジオール粗製品(E-1)及びフェノール変性ジオール精製品(E-2)を得た。

[0058] 実施例9(ポリカーボネート共重合体の製造)

(1)PCオリゴマー合成工程

濃度5.6質量%水酸化ナトリウム水溶液に、後に溶解するビスフェノールA(BPA)に対して0.2質量%の亜二チオン酸ナトリウムを加え、ここにBPA濃度が13.5質量%になるようにBPAを溶解し、BPAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。内径6mm、管長30mの管型反応器に、上記BPAの水酸化ナトリウム水溶液を40L/hr及び塩化メチレンを15L/hrの流量で連続的に通すと共に、ホスゲンを4.0kg/hrの流量で連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を40°C以下に保った。

管型反応器から送出された反応液は、後退翼を備えた内容積40Lのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにBPAの水酸化ナトリウム水溶液を2.8L/hr、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.07L/hr、水を17L/hr、1質量%トリエチルアミン水溶液を0.64L/hrの流量で供給し、29-32°Cで反応を行った。槽型反応器から反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。このようにして得られたポリカーボネートオリゴマー溶液は、オリゴマー濃度329g/L、クロロホルム基濃度0.74mol/Lであった。

[0059] (2)PC共重合体の重合工程

邪魔板、パドル型攪拌翼を備えた内容積1Lの槽型反応器に上記オリゴマー溶液1

37mL、製造例1で得たフェノール変性ジオールの塩化メチレン溶液(A-2)、トリエチルアミン85  $\mu$ Lを仕込み、ここに6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液19.2gを攪拌下で添加し、10分間反応を行った。次いで、PTBPの塩化メチレン溶液(PTBP1.47gを塩化メチレン10mLに溶解したもの)、BPAの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH4.90gと亜二チオン酸ナトリウム16mgを水71mLに溶解した水溶液に、BPA8.06gを溶解したものを)を添加し、50分間重合反応を行った。

希釈のため塩化メチレン100mLを加え10分間攪拌した後、50mLメスシリンダーにこの重合液50mLを採取し、静置時の水相と塩化メチレン相の分離を観察した。残りの重合液を遠心分離し、塩化メチレン相を採取した。この塩化メチレン相240mLを、重合に用いた反応器にセットし、濃度0.03mol/LのNaOH水溶液42mLを加えた後、10分間攪拌した。この混合液50mLを50mLメスシリンダーに採取し、静置して水相と塩化メチレン相の分離を観察した。

残りの重合液は遠心分離し、塩化メチレン相を採取した。この塩化メチレン相150mLを0.2mol/Lの塩酸で洗浄した後、さらに脱イオン水で2回洗浄を行い精製した。精製した塩化メチレン相から溶媒を留去し、精製したPC共重合体を得た。以下の方法により、PC共重合体の粘度数、共重合量、ガラス転移温度T<sub>g</sub>を測定した。結果を表1に示す。

[0060] (1) 粘度数の測定

ISO 1628-4(1999)に準拠して測定した。

(2) 共重合量の測定

共重合体の<sup>1</sup>H-NMRを測定し、各プロトン(下線部)を以下のように帰属した。

$\delta$  1.4-1.9: BPAの $\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$\delta$  3.3-3.5:  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$\delta$  4.3-4.4:  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

それぞれの積分値から、上記一般式(II)で表されるフェノール変性ジオールカーボネート部と、上記一般式(I)で表されるBPAカーボネート部とのモル比を算出した後、質量換算し、算出した。その算出例を以下に示す。

<算出例>

$\delta$  1. 4–1. 9の積分値が858. 6、 $\delta$  3. 3–3. 5の積分値が118. 7、 $\delta$  4. 3–4. 4の積分値が10. 21のとき、

$$\text{繰返し数 } n = 118. 7 \div 10. 21 + 1 = 12. 6$$

$$\text{BPA} = [(858. 6 - 118. 7 - 10. 21) / 6] = 121. 6$$

$$\text{フェノール変性ジオール} = (10. 21 / 4) = 2. 55$$

BPAカーボネート部のモル比は下記の計算により、97. 9mol%である。

$$[(858. 6 - 118. 7 - 10. 21) / 6] / \{ (10. 21 / 4) + [(858. 6 - 118. 7 - 10. 21) / 6] \} \times 100 = 97. 9\text{mol}\%$$

フェノール変性ジオールカーボネート部のモル比は下記の計算により、2. 05mol%である。

$$(10. 21 / 4) / \{ (10. 21 / 4) + [(858. 6 - 118. 7 - 10. 21) / 6] \} \times 100 = 2. 05\text{mol}\%$$

従って、フェノール変性ジオールカーボネート部の共重合量[質量%]は次式により8. 6質量%となる。

$$2. 05 \times (136 + 120 + 12. 6 \times 72 + 12 + 16) \div (2. 05 \times (136 + 120 + 12. 6 \times 72 + 12 + 16) + 97. 9 \times 254) \times 100 = 8. 9\text{質量}\%$$

### (3) ガラス転移温度T<sub>g</sub>の測定

ISO 11357に準拠して測定した。

#### [0061] 実施例10～16及び比較例6～10

実施例9において、フェノール変性ジオール(A-2)の代わりに表1に示すフェノール変性ジオールを用い、PTBPの添加量を表1に示す量とした以外は実施例9と同様にしてPC共重合体を得た。得られたPC共重合体の粘度数、共重合量、ガラス転移温度T<sub>g</sub>を実施例9と同様にして測定した。結果を表1に示す。

#### [0062] [表1]

表1-1

		実施例9	実施例10	実施例11	比較例6	実施例12	実施例13	比較例7
フェノール変性ジオール	種類	A-2		A-4	A-1	B-2	B-3	B-1
	PTMG又はPEGのMn	1000	1000	1000	1000	2000	2000	2000
	p-ヒドロキシ安息香酸 [質量ppm]	90	90	400	900	10>	10>	1200
	p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル [質量%]	0.2	0.8	0.9	0.9	0.4	0.9	0.9
PTBP使用量 [g]		1.33	1.33	1.33	1.33	1.26	1.26	1.26
1時間静置後の水相分離量 [mL]	重合液分離	9.0	9.0	5.0	0	9.0	9.0	0
	アルカリ洗分離	9.0	7.5	4.0	0	9.0	7.0	0
PC共重合体	粘度数	45.8	46.0	45.0	44.0	47.7	47.0	47.6
	共重合比 [質量%]	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
	T <sub>g</sub> [°C]	113	113	113	113	108	108	108

[0063] [表2]

表1-2

		実施例14	比較例8	実施例15	比較例9	実施例16	比較例10
フェノール変性ジオール	種類	C-2	C-1	D-2	D-1	E-2	E-1
	PTMG又はPEGのMn	600	600	2900	2900	400	400
	p-ヒドロキシ安息香酸 [質量ppm]	10>	1200	80	800	10>	900
	p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル [質量%]	0.4	0.5	0.9	0.9	0.2	0.2
PTBP使用量 [g]		1.75	1.75	1.75	1.75	1.26	1.26
1時間静置後の水相分離量 [mL]	重合液分離	9.0	0	9.0	1.5	8.0	0
	アルカリ洗分離	9.5	0	9.5	0	7.5	0
PC共重合体	粘度数	40.0	40.0	39.2	39.0	47.4	47.4
	共重合比 [質量%]	8.8	8.8	8.8	8.8	8.9	8.9
	T <sub>g</sub> [°C]	110	110	103	103	111	111

[0064] 比較例11

窒素導入管、真空装置、温度計及び攪拌機を備えた内容積1Lフラスコに、Mn(数平均分子量)＝2000のポリテトラメチレングリコール200g(0.1モル)、p-ヒドロキシ安息香酸メチル30.4g(0.2モル)、テトラブチルチタネート2mL及び酢酸マグネシウム0.5gを入れた。混合物が溶融するまで、窒素中で80～100℃に加熱した。次に混合物を真空下で230℃にゆっくり加熱した。次に、混合物を真空下で冷却し、対応するポリテトラメチレングリコールビス(p-ヒドロキシ安息香酸エステル)を得た。この化合物中の不純物量を表2に示す。

[0065] 実施例17

比較例11で得られた化合物50gを塩化メチレン400mLに溶解させ、攪拌機付きの内容積2Lフラスコに投入した。ここに濃度0.3mol/Lの $\text{NaHCO}_3$ 水溶液400mLを加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレン相に水200mLを加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレンをエバポレータで留去し、40℃で一晩減圧乾燥した。得られた精製物中の不純物量を表2に示した。

[0066] 実施例18

比較例11において、ポリテトラメチレングリコールに代えて $M_n=3400$ のポリエチレングリコール340g(0.1mol)を用いた以外は比較例11と同様に反応を行い、対応するポリエチレングリコールビス(p-ヒドロキシ安息香酸エステル)を得た。この化合物を、実施例17と同様の方法で精製した。得られた精製化合物中の不純物量を表2に示す。

[0067] 比較例12

保護ガス導入管を有する反応容器中に $M_n=1000$ のポリテトラメチレングリコール800g(0.8mol)及びp-ヒドロキシ安息香酸メチル243g(1.6mol)を投入し、140℃に加熱して均質化した。ここにオクタン酸錫3.9gを添加し、180℃に加熱して、メタノールの離脱を開始させた。メタノールの離脱が終結した後、180℃で1時間攪拌し、その後、生成物を冷却し、対応するポリテトラメチレングリコールビス(p-ヒドロキシ安息香酸エステル)を得た。この化合物中の不純物量を表2に示す。

[0068] 実施例19

比較例12で得られた化合物50gを実施例17と同様にして精製した。不純物量を表2に示す。

実施例20

比較例12で得られた化合物50gを0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液400mLに溶解し、攪拌機付きの内容積2Lフラスコに投入して1時間攪拌した。ここに濃度2mol/L塩酸を徐々に滴下し、pHを9に調整した。塩化メチレン400mLを加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレン相に水200mLを加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレンをエバポレータで



留去し、40℃で一晩減圧乾燥した。得られた精製品中の不純物量を表2に示す。

[0069] 比較例13

ディーン・スターク装置及び窒素導入管を取り付けた内容積1Lの反応容器に、ポリテトラメチレングリコール(Mn=1000)500g(0.5モル)、p-ヒドロキシ安息香酸138g(1.0モル)、シュウ酸チタンカリウム0.26g(0.0007モル)及びキシレン100g仕込んだ。190℃でキシレン還流下、脱水縮合(エステル化)反応を行った。反応は5時間で終了した。反応後キシレンを留去し、対応するポリテトラメチレングリコールビス(p-ヒドロキシ安息香酸エステル)を得た。この化合物中の不純物量を表2に示す。

実施例21

比較例13で得られた化合物50gを実施例17と同様にして精製した。不純物量を表2に示す。

[0070] [表3]

表2

	p-ヒドロキシ安息香酸 (質量ppm)	p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル (質量%)
比較例11	800	0.6
実施例17	10	0.4
実施例18	50	0.4
比較例12	1000	1.5
実施例19	100	1.2
実施例20	200	0.3
比較例13	6000	未検出
実施例21	400	未検出

[0071] 比較例14(PC共重合体の製造)

(1)PCオリゴマーの調製工程

濃度5.6質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノール(BPA)濃度が13.5質量%になるようにBPAを溶解し、BPAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。内径6mm、管長30mの管型反応器に、上記ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を40L/hr及び塩化メチレンを15L/hrの流量で連続的に通すと共に、ホスゲンを4.0kg/hrの流量で連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を40℃以下に保った。

管型反応器から送出された反応液は、後退翼を備えた内容積40Lのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにBPAの水酸化ナトリウム水溶液を2.



8L/hr、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.07L/hr、水を17L/hr、1質量%トリエチルアミン水溶液を0.64L/hrの流量で供給し、29〜32℃で反応を行った。槽型反応器から、反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。このようにして得られたポリカーボネートオリゴマー溶液は、オリゴマー濃度329g/L、クロロフォーメート基濃度0.74モル/Lであった。

[0072] (2) PC共重合体の重合工程

邪魔板4枚、パドル型攪拌翼を備えた内容積1Lの槽型反応器に、上記(1)の工程で得たオリゴマー溶液137mL、塩化メチレン88mL、比較例11で得られた化合物5gを仕込んだ。次いで、トリエチルアミン85 $\mu$ Lを仕込み、さらに6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液18mLを攪拌下に添加し、10分間反応を行った。

塩化メチレン10mLに溶解したp-tert-ブチルフェノール1.18g、ビスフェノールA 8.1gを溶解した6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液71mLを投入して更に50分間反応を続けた。

[0073] (3) 洗浄工程

上記(2)の工程で得られた反応液に塩化メチレン100mLを加えた後、攪拌を継続しながら反応液50mLを50mLメスシリンダーに取り、静置した。メスシリンダー中の溶液の分離状況を観察し、塩化メチレン相が溶液液面から離れるまでの時間を測定し、分離時間とした。

残りの溶液は、塩化メチレン相を分離し、その溶液に対して15体積%の0.03モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、0.2モル/Lの塩酸で洗浄し、更に純水で2回洗浄を行い、洗浄後の水相の電気伝導度が0.01 $\mu$ S/m以下になったことを確認した。

(4) フレーク化工程

上記(3)の工程で得られたPC樹脂の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下に100℃にて乾燥処理した。得られたPC樹脂の粘度数をISO 1628-4(1999)に準拠して測定した。結果を表3に示す。

[0074] 実施例22〜26及び比較例15、16

比較例14(2)において、比較例11で得られた化合物の代わりに、実施例17〜21

、比較例12、13で得られた化合物を用いた以外は、比較例14と同様に行ない、同様の測定を行った。結果を表3に示す。

[0075] [表4]

表3

	モノマー	分離時間(分間)	PCの粘度数
比較例14	比較例11	58	47.0
実施例22	実施例17	14	46.6
実施例23	実施例18	18	47.2
比較例15	比較例12	60以上	46.5
実施例24	実施例19	30	46.2
実施例25	実施例20	19	45.8
比較例16	比較例13	60以上	45.7
実施例26	実施例21	28	46.0

### 産業上の利用可能性

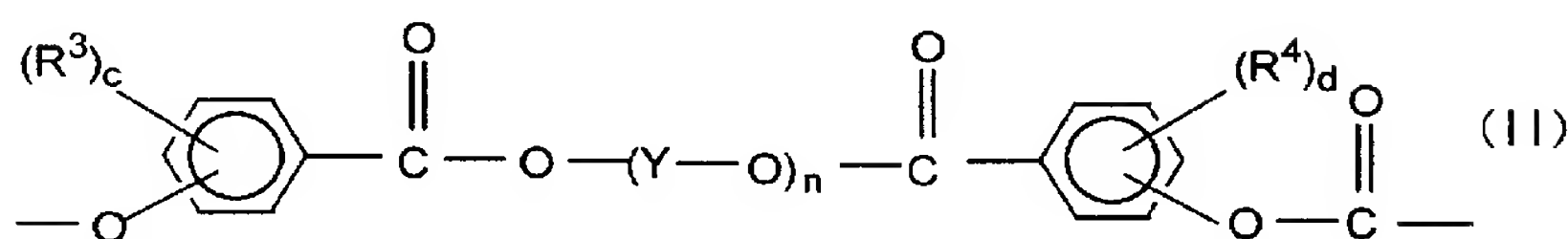
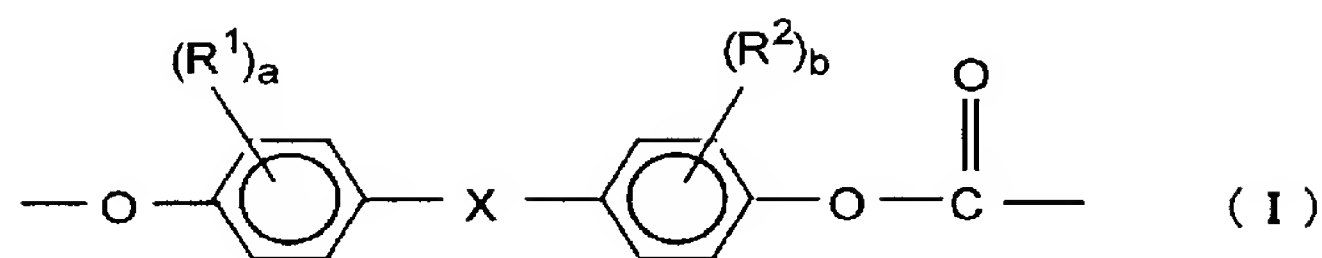
[0076] 本発明によれば、ジエステルジオールを原料とする特定構造のPC共重合体を生産性良く製造することができる。

また、本発明のPC樹脂製造用モノマーを用いれば、PC共重合体を生産性良く製造することができる。

## 請求の範囲

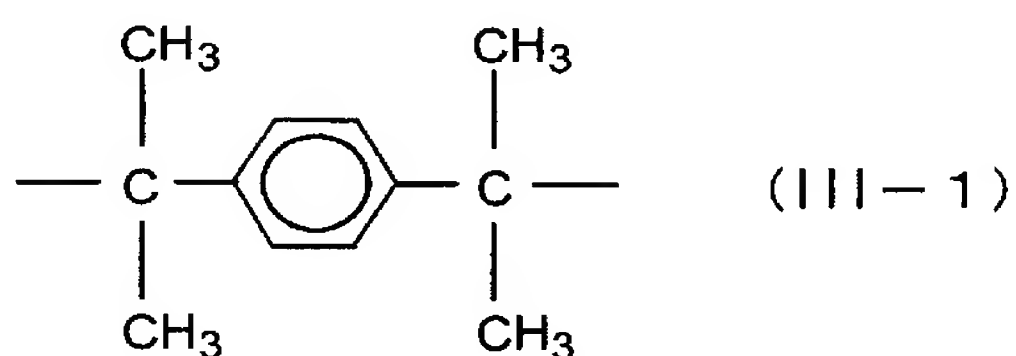
[1] 下記一般式(I)及び(II)

[化1]



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $\text{—S—}$ 、 $\text{—SO—}$ 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 $\text{—O—}$ 、 $\text{—CO—}$ 又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

[化2]

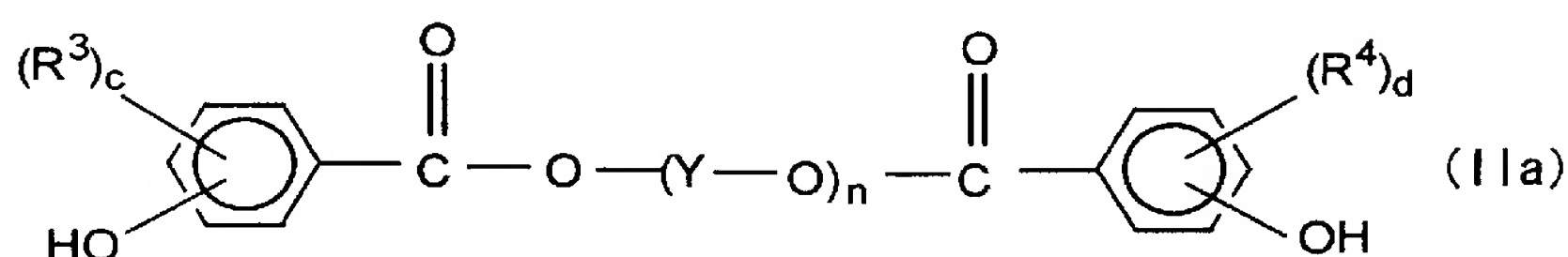


で表される結合を示す。 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、Yは炭素数2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $a$ ～ $d$ は0～4の整数であり、 $n$ は2～450の整数である。]

で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体を界面重合法により製造する方法であって、原料として、ヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下であるフェノール変性ジオールを用いることを特徴とするポリカーボネート共重合体の製造方法。

- [2] フェノール変性ジオールにおけるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下である請求項1に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。
- [3] ヒドロキシ安息香酸類がp-ヒドロキシ安息香酸である請求項1又は2に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。
- [4] ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類がp-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルである請求項2又は3に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。
- [5] 下記一般式(IIa)

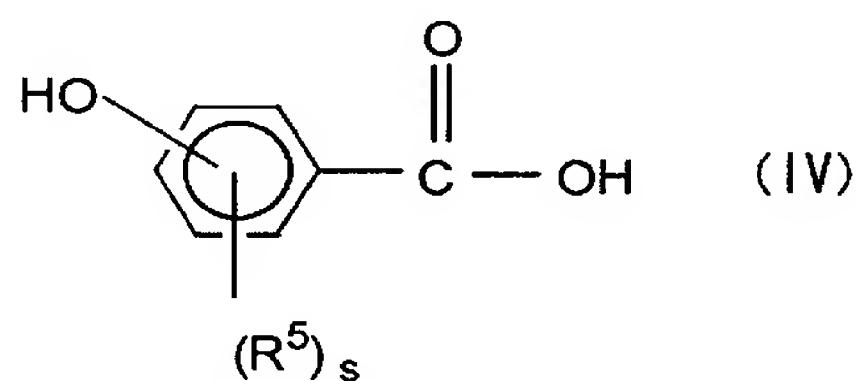
[化3]



(式中、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、Yは炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。c及びdは0〜4の整数であり、nは2〜450の整数である。)

で表され、下記一般式(IV)

[化4]

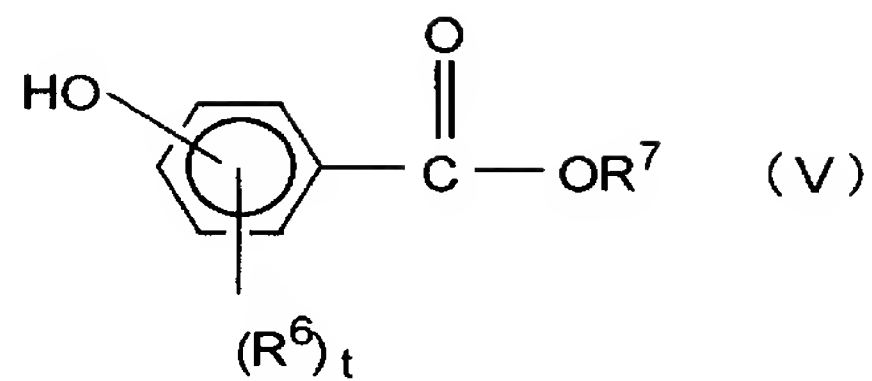


(式中、 $\text{R}^5$ は炭素数1〜3のアルキル基を示す。sは0〜4の整数である。)

で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が500質量ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

- [6] 下記一般式(V)

[化5]



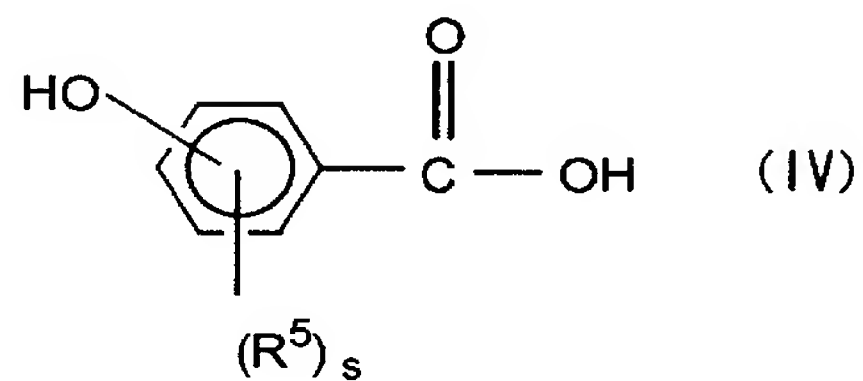
(式中、 $R^6$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $R^7$ は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $t$ は0～4の整数である。)

で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

[7] 一般式(IIa)において、 $n$ が2～200である請求項5又は6に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

[8] 下記一般式(IV)

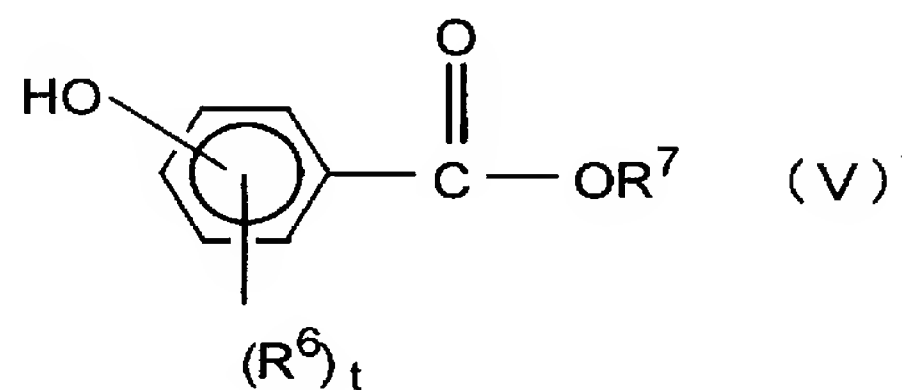
[化6]



(式中、 $R^5$ は炭素数1～3のアルキル基を示す。 $s$ は0～4の整数である。)

で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式(V)

[化7]



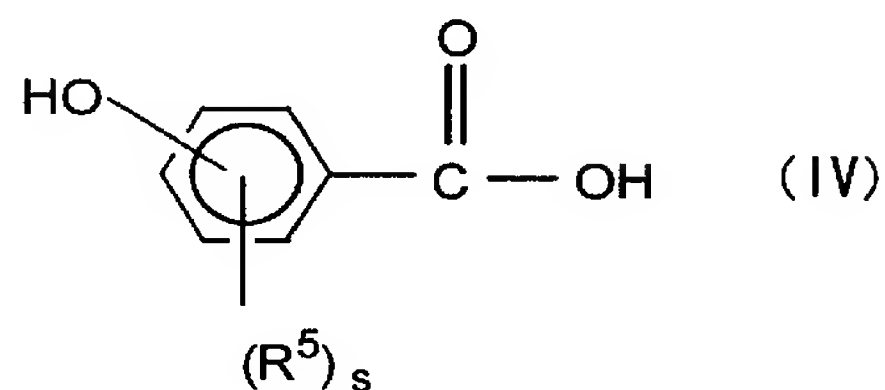
(式中、 $R^6$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $R^7$ は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $t$ は0～4の整数である。)

で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させて得られる請求項5～7のいずれかに記載のポリカーボ

ネート樹脂製造用モノマー。

[9] 下記一般式(IV)

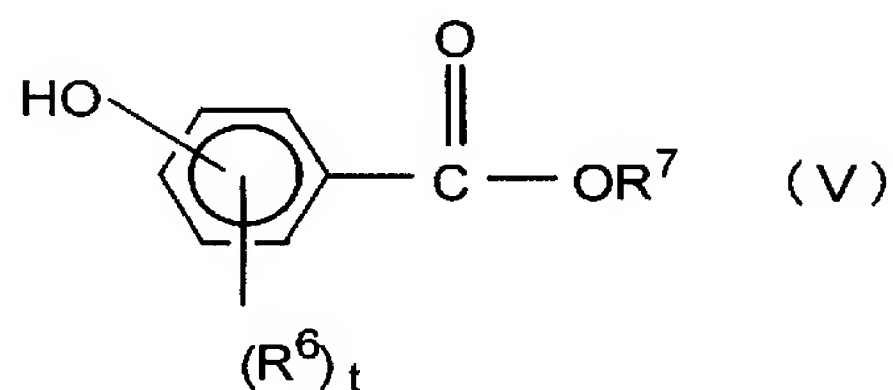
[化8]



(式中、 $R^5$ は炭素数1～3のアルキル基を示す。 $s$ は0～4の整数である。)

で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式(V)

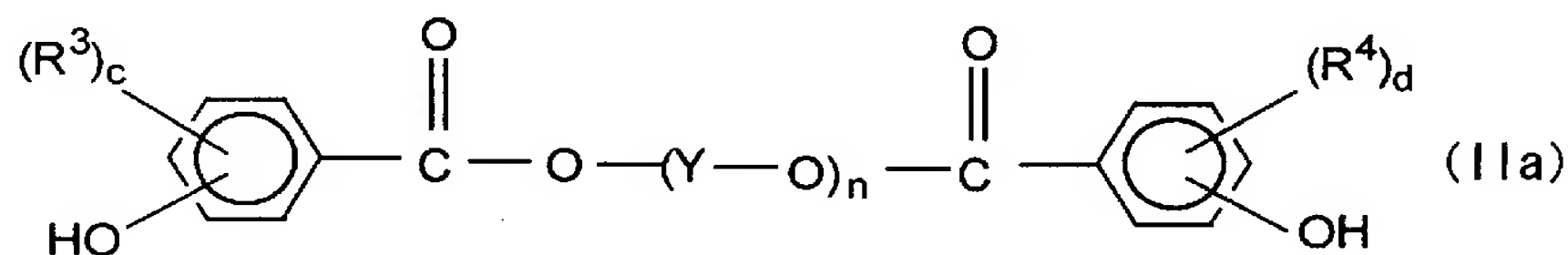
[化9]



(式中、 $R^6$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $R^7$ は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $t$ は0～4の整数である。)

で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させて、下記一般式(IIa)

[化10]



(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 $Y$ は炭素数2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $c$ 及び $d$ は0～4の整数であり、 $n$ は2～450の整数である。)

で表される化合物を含む反応混合物を得た後、該反応混合物をアルカリ性水溶液で処理することを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。



- [10] アルカリ性水溶液のpHが8～11である請求項9に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002421

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G64/24, C07C67/03, C07C67/08, C07C69/84, C08G64/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4607070 A (BAYER AG.), 19 August, 1986 (19.08.86), Claim 1 & JP 60-94420 A Page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper left column, 8th line from the bottom & EP 136621 A2	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 March, 2005 (07.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08G 64/24、C07C 67/03、C07C 67/08、C07C 69/84、 C08G 64/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08G 64/00- 64/42		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2005年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4607070 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 1986. 08. 19、請求項1 & JP 60-94420 A、第1頁左下欄第5行-第2頁左上 欄下から第8行 & EP 136621 A2	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 03. 2005	国際調査報告の発送日 22. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		